

DERWENT-ACC-NO: 1991-120094

DERWENT-WEEK: 199842

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of intra-ocular lens - using
ion implantation to
reduce UV transmission and blue
colouration

PATENT-ASSIGNEE: HOYA CORP[HOYA]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0193557 (July 26, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 03057629 A		March 13, 1991	N/A
006	N/A		
JP 2793274 B2		September 3, 1998	N/A
006	B29D 011/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 03057629A	N/A	1989JP-
0193557	July 26, 1989	
JP 2793274B2	N/A	1989JP-
0193557	July 26, 1989	
JP 2793274B2	Previous Publ.	JP 3057629
N/A		

INT-CL (IPC): A61L027/00, B29D011/00 , B29D011/02 ,
C08J007/00 ,
G02C007/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03057629A

BASIC-ABSTRACT:

Ions are implanted into an artificial crystalline lens made of a high polymer material which is transparent w.r.t. visible rays, by ion implantation method, to reduce the UV ray transmission factor of the material.

Pref. materials for intra-colour lenses include poly(methyl methacrylate), hydroxyethyl methacrylate, etc. resins, acrylic rubber, etc. For the ion implantation, C, N, O, He, etc. ions are useful. Ions generated from an ion source are attached with an electric field and selected with a mass spectrometric magnet. The selected ions are then accelerated in an electric field and implanted into an artificial crystalline lens made with a high polymeric material. The surface of the lens is modified with the energy of the ions.

USE/ADVANTAGE - Poly(methyl methacrylate) intra-ocular lenses have a relatively high transmission factor for short wavelength light rays below 300 nm. and may impair the retina. Also, objects seen through the lenses are blue-coloured to some degree. This method eliminates such problems, and no delamination occurs in ion-implanted lenses.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.2/2

TITLE-TERMS: MANUFACTURE INTRA=OCULAR LENS ION IMPLANT
REDUCE ULTRAVIOLET
TRANSMISSION BLUE COLOUR

DERWENT-CLASS: A14 A35 A96 D22 P34 P81 S05

CPI-CODES: A04-F06D; A09-A02; A11-C04E; A12-V02A; D09-C01A;

EPI-CODES: S05-F;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0229 0231 0500 3011 0535 0584 2018 2022

2198 2207 2477 2588

2595 2640 2765 3310

Multipunch Codes: 014 03- 032 04- 074 077 081 082 231 250

359 40- 43& 466 516

517 523 57& 575 577 645 649 688 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-051666

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1991-092195

PAT-NO: JP403057629A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03057629 A
TITLE: PRODUCTION OF INTRAOCULAR LENS
PUBN-DATE: March 13, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIDA, KAZUO

KAGEYAMA, MAYUMI

OKADA, REISUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HOYA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01193557

APPL-DATE: July 26, 1989

INT-CL (IPC): B29D011/02, A61L027/00 , G02C007/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an introcular lens which is capable of lowering permeability of ultraviolet rays harmful to organisms while holding excellent permeability of visible light and capable of being safely utilized in the organisms by implanting an ion with an ion implantation method into the intraocular lens which is formed of polymeric material transparent for visible light.

CONSTITUTION: PMMA resin is utilized especially preferably as the polymeric material of an artificial crystalline lens. All ions excepting an element having concern about toxicity for organisms can be utilized as the ions implanted into the surface layer of the artificial crystalline lens. Expecially the respective ions of H_2 , C, N_2 , O_2 , He, Ne, Ar, Kr and Xe are preferably utilized. These may be independently implanted and a plurality of kinds of ions may be implanted. The surface layer of the artificial crystalline lens with ions implanted thereinto incorporates bonding of carbonaceous substance while keeping the polymeric material formed of a base material as a substrate and absorption in an ultraviolet region is enhanced.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-57629

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成3年(1991)3月13日
B 29 D 11/02 7148-4F
A 61 L 27/00 D 6971-4C
// G 02 C 7/04 7029-2H
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥発明の名称 眼内レンズの製造方法

②特 願 平1-193557

②出 願 平1(1989)7月26日

⑦発 明 者 吉 田 和 夫 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑦発 明 者 影 山 真 弓 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑦発 明 者 岡 田 禮 介 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
⑦出 願 人 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
⑦代 理 人 弁理士 中村 静男

明 細 書

1. 発明の名称

眼内レンズの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 可視光に対して透明な高分子材料よりなる人工水晶体にイオン注入法によりイオンを注入することを特徴とする紫外線の透過率を減少させた眼内レンズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は眼内レンズの製造方法に係り、特に紫外線の透過率を減少させた眼内レンズの製造方法に関するものである。

[従来の技術]

白内障などの手術において、水晶体を取り除いた後、双眼視力の回復を目的として眼内レンズが用いられる。眼内レンズは生体内に埋め込まれるものであるから、その光学的透明性に加えて生体適合性、無毒性も非常に重要である。白内障は老人に多く発生し、かつ平均寿命の延びと共に眼内

レンズの装用期間も長期化する傾向にあるので、長期に亘って眼内レンズが人眼水晶体に近い光学的特性を有するとともに、生体内での安全性を有することは必須の条件となる。

ポリメチルメタアクリレート樹脂(以下、PMMA樹脂と記す)を光学レンズの形に成形した従来の眼内レンズはその光学的な透明性、生体内での安全性においてすぐれている。

しかしながら、人眼水晶体は約400nmよりも短波長の紫外線を遮蔽するのに対して、PMMA樹脂製の従来の眼内レンズは300nm以下の短波長の光までも透過し、このためPMMA樹脂製の眼内レンズでは紫外線による網膜への損傷が問題となる。また、短波長すなわち青色系が相対的に強くなるため、物体が青みがかって見えるという点でも問題であった。

上記の問題を解決する手段として、従来、PMMA樹脂製の眼内レンズに紫外線吸収剤を含有させたものがある。例えば特開昭60-232149号公報には、眼内レンズの光学部(人工水晶体)

を構成するPMMA樹脂に2-(ヒドロキシ低級アルキルフェニル)ベンゾトリアゾールを紫外線吸収剤として含有させて、波長300nm～約380nmの範囲の紫外線を吸収するようにした眼内レンズが記載されている。

また、眼内レンズ中に紫外線吸収剤を含有させることなく、表面に紫外線吸収性を有する膜を被覆した眼内レンズがある。例えば特開昭63-203163号公報には、眼内レンズの光学部のPMMA樹脂の表面にダイヤモンド状炭素膜を被覆し紫外線を吸収するようにした眼内レンズが記載されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記特開昭60-232149号公報記載の眼内レンズでは、紫外線吸収剤の溶出による毒性の問題がある。また紫外線吸収剤は、これをPMMA樹脂の製造に先立ちモノマーであるメチルメタアクリレート(MMA)に添加することにより、PMMA樹脂に含有せしめられるが、紫外線吸収剤を添加することによるPMMA樹脂

の重合度の低下による生体内での未重合物の遊離、溶出などの問題が派生的に発生し、生体適合性を損うおそれがあり好ましいものではない。

一方、前記特開昭63-203163号公報記載の眼内レンズでは、表面を被覆した膜が剥離する危険があり、耐久性と安全性の点で問題がある。さらに眼内レンズはそもそも光学素子であるから、その寸法精度は非常に重要であるが、表面に膜を被覆した眼内レンズではレンズとしての寸法精度を維持することが必ずしも容易ではない。

したがって、本発明の目的はすぐれた可視光透過性を有しながら、有害となる紫外線の透過率を減少させることができ、かつ生体内で安全に使用できる眼内レンズの製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、可視光に対して透明な高分子材料によりなる眼内レンズにイオン注入法によりイオンを注入することにより、すぐれた可視光透過性を有しな

がら、有害となる紫外線の透過率を減少させることができ、かつ生体内で安全に使用できる眼内レンズが得られることを発見し、本発明に至ったものである。

すなわち、本発明の眼内レンズの製造方法は、可視光に対して透明な高分子材料よりなる人工水晶体にイオン注入法によりイオンを注入することとを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の眼内レンズの製造方法において、イオン注入法によりイオンが注入される人工水晶体は可視光に対して透明な高分子材料よりなり、この高分子材料としては、PMMA樹脂を用いるのが特に好ましい。その理由は、PMMA樹脂は、光学的透明性にすぐれ、かつ生体に対する無毒性が実証されている高分子材料であるからである。しかし、PMMA樹脂と同様に眼内レンズ材料として好適な他の高分子材料を用いることもできる。これらの高分子材料としては、ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)樹脂、ブチルアク

リレート樹脂等のアクリル系樹脂、アクリルゴム、ポリスルホン、ポリカーボネート等の高分子材料及びこれらの高分子材料の混合物が挙げられる。また上記高分子材料を構成する、2種以上のモノマーを共重合することにより得られる共重合体を用いることもできる。さらに近年柔軟性を有する眼内レンズとして注目されているシリコン樹脂も好ましく用いることができる。

本発明の眼内レンズの製造方法は、上記の人工水晶体にイオン注入法によりイオンを注入することを特徴とするものである。本発明において用いられるイオン注入法とは、真空中で熱電子衝撃、高周波放電などの手段によって生成されたイオンを電場によって高速に加速し、加速されたイオンを固体の表層に注入し固体の表層を変性する技術である。このイオン注入法について更に説明すると以下に通りである。イオン注入装置のイオン源から生成されたイオンは一定の電場によって引き出されたのち質量分析電磁石によって、注入されるべき目的のイオン種のみが選択される。このの

ちイオンビームは再び電場によって高速に加速され、対象物である高分子材料からなる人工水晶体(母材)に注入される。そのとき通常、対象物を均一に処理するためにイオンビームを電界によって縦、横に掃引してイオンを注入する方法、あるいは対象物をイオンビームに対して運動させる方法などが用いられる。そして母材に注入されたイオンは表層内で母材原子と衝突を繰り返しながら徐々にエネルギーを失って遅くなり、最後には母材内で停止する。この過程でイオンは母材表層にエネルギーを与えて、母材表層を変性する。本発明の眼内レンズの製造方法において人工水晶体の表層に注入されるイオンとしては、生体に対する毒性が懸念される元素以外のイオンであればすべて用いることができるが、特に水素イオン、炭素イオン、窒素イオン、酸素イオン、ヘリウムイオン、ネオンイオン、アルゴンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオン等が好ましく用いられる。これらは単独でイオン注入させてもよいし、複数種のイオンを注入させてもよい。あるいは上記の

うち1種以上の元素よりなる分子イオン、例えば O_2^+ 、 N_2^+ 、 H_2O^+ 、 CO_2^+ などを注入させても良く、またそれらのうちの2種以上を含む混合物を注入させても良い。

上記のイオンの種類およびイオンの加速エネルギーを変えることにより、人工水晶体(母材)に侵入するイオンの深さを制御することができる。

人工水晶体の表層に付与されるエネルギーは、イオンの加速エネルギーと、表面の単位面積あたりの注入量との積で与えられる。本発明の眼内レンズの製造方法において好適なイオン注入の条件としては、単位面積(cm^2)あたり $2 \times 10^{19} eV$ 以上、 $2 \times 10^{20} eV$ 以下のエネルギーを人工水晶体の表層に付与するような条件である。 $2 \times 10^{19} eV$ より小さいエネルギーでは紫外線遮蔽効果が充分でなく、 $2 \times 10^{20} eV$ より多いエネルギーを与えた場合は可視光の透過率が大きく減少するため好ましくない。より好ましい条件は $2.5 \times 10^{19} eV$ 以上、 $1.5 \times 10^{20} eV$ 以下のエネルギーを付与するような条件である。なお、

上記の数値範囲でイオン注入の条件を変えることにより人工水晶体の表層の変性の程度を制御することができる。

なおイオンビームの電流密度が大きいほどイオン注入に要する時間は短くなるため、生産性は高くなり有利である。しかしイオンビームの電流密度が大きすぎるとイオン注入中に人工水晶体の表面で単位時間に発生する熱量が多くなるので、人工水晶体の表面の温度も上昇することになる。人工水晶体の表面の温度が上がりすぎると高分子材料は損傷を受け、表面平滑性を損い、甚だしい場合は眼内レンズ自身が変形をうけることも起る。そのような事態を避けるためにはイオンビームの電流密度を一定限度以下に保つことが必要である。すなわちイオンビームが単位時間あたりに表層にあたえるエネルギー密度は、好ましくは $0.3 W/cm^2$ 以下、より好ましくは $0.1 W/cm^2$ 以下である。

本発明の眼内レンズの製造方法によりイオン注入された人工水晶体の表層は、母材高分子材料を

基本として、炭素質の結合を含むものである。但し、この炭素質の結合は、純粋な炭素あるいはダイヤモンドによって構成されるものではなく、母材である高分子材料のもともとの化学結合の一部が切断されて、炭素原子同志によって形成された二重結合や、6個の炭素原子によって形成された六員環構造によって構成されているので、電子が非局在化して移動し易くなった状態が新たに作られ、その結果、得られた眼内レンズの紫外域における吸収が増大するものと考えられる。

この変性された表層は、上記の炭素質の結合の占める割合が、表面から所定の深さまで実質的に一定あるいは表面から所定の深さまで上昇して最大となり、その後母材の非変性部分との界面に向うに従って連続的に減少するような構造を有している。イオン注入において高分子材料からなる母材の表面に照射されたイオンは高分子材料を構成する原子との相互作用によって徐々にエネルギーを失いながら最後には母材中に停止する。この過程でイオンから母材に付与されるエネルギーによ

って母材の表層が変性される。この過程はランダムであるため、停止したイオンの深さ方向の分布は、最大のイオン分布を示す所定の深さのまわりにある幅をもっている。第3図はコンピュータシミュレーションにより、注入されたイオンが母材原子に与えるエネルギーの深さ方向の変化を計算したものである。これは表層の変性の程度に対応している。これにより明らかとなり、変性は母材表面から一定の深さまで及んでいるがその終端はなだらかに連続的に母材と接続している。すなわち、本発明により得られた眼内レンズは、高分子材料の表面に全く異種の物質を被覆したのではなく、表面から内部へと連続的な組成変化を有する表層を有するものである。このため異種の物質を被覆した場合と異なり、表層が母材である高分子材料から剥離することがなく、眼内レンズとして安全に使用できる。

変性された表層の厚さは100nm以上であることが好ましい。100nm以下の場合には表層と非変性の内部との界面が実質的に急峻となり、目的と

する連続的な組成変化の構造が実現できない。また、変性された表層があまりに薄すぎるとごくわずかの摩擦によってその機能が失われるからである。

人眼水晶体は加齢とともにその透過スペクトルが変化する。すなわち、年齢の増加と共に青色光の透過率が低下して黄色味を帯び、かつ透過率も低下する。したがって人工水晶体も年齢に応じた透過スペクトルを有するものを使用することが望ましい。この点においても本発明の眼内レンズの製造方法はすぐれた特長を有する。すなわち、本発明によればイオンが人工水晶体の表層に与えるエネルギーを変えることによって透過スペクトルを広範囲に制御することができるからである。すなわち比較的若齢者の眼内レンズを得る場合には表層に与えるエネルギーを少なく、比較的高齢者の眼内レンズを得る場合には表層に与えるエネルギーを多くすることにより、年齢に応じて人眼水晶体と類似した機能を有する眼内レンズを得ることが可能である。

[実施例]

実施例1

架橋したPMMA（ポリメチルメタアクリレート）樹脂製の眼内レンズを約50cdの試料ホルダーに50枚ならべ50keVの窒素イオン（ N^+ ）をそれぞれ① $5 \times 10^{14}/cd$ （ $2.5 \times 10^{19} eV/cd$ ）、② $1 \times 10^{15}/cd$ （ $5 \times 10^{19} eV/cd$ ）、③ $2 \times 10^{15}/cd$ （ $1 \times 10^{20} eV/cd$ ）注入した。イオン注入機の試料室の真空度は $2 \times 10^{-8} Torr$ 、イオンビーム電流は50 μA とした。イオンビームの照射面積は50cdであるので単位面積あたりのイオンビームの電流密度は1 $\mu A/cd$ である。この注入に要した時間は160秒であり、これを1枚あたりに換算すると3.2秒となり、本発明の眼内レンズの製造方法は非常に生産性が高いことも判った。

イオン注入後に得られた眼内レンズの透過スペクトルを、PMMA樹脂製の眼内レンズの透過スペクトルと共に第1図に示す。第1図より、① $5 \times 10^{14}/cd$ の注入で400nmにおける透過率が

65%、② $1 \times 10^{15}/cd$ の注入で500nmにおける透過率が65%、③ $2 \times 10^{15}/cd$ の注入で600nmにおける透過率が70%となり、イオン注入により紫外線透過率が減少した眼内レンズが得られた。さらに注入量を変えることにより①～③に示されるように種々の透過スペクトルが得られ、年齢に合せた紫外線吸収を有する眼内レンズを作製できた。

実施例2

PMMA樹脂製の眼内レンズに100keVの酸素イオン（ O^+ ）を1 $\mu A/cd$ の電流密度で④ $5 \times 10^{14}/cd$ （ $5 \times 10^{19} eV/cd$ ）および⑤ $1 \times 10^{15}/cd$ （ $1 \times 10^{20} eV/cd$ ）注入した。イオン注入後に得られた眼内レンズの透過スペクトルを、PMMA樹脂製の眼内レンズの透過スペクトルと共に第2図に示す。④および⑤のどちらの場合も可視光透過率を実用的に減ずることなく400nm以下の紫外線の透過率を減少させた眼内レンズが得られた。

〔発明の効果〕

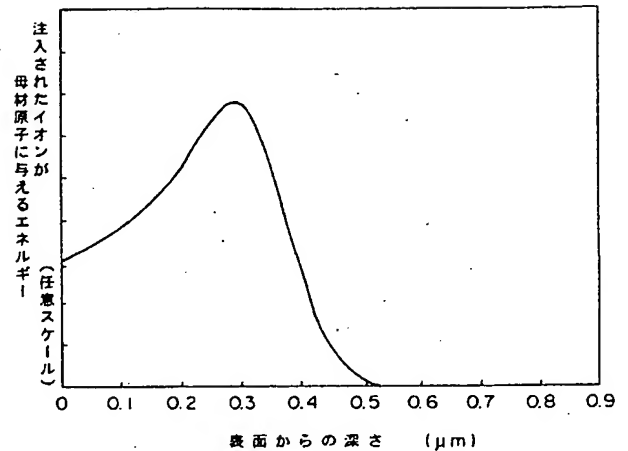
以上説明したとおり、本発明によれば人工水晶体用高分子材料にイオン注入法によりイオンを注入することにより、可視光の透過性を悪化することなく紫外線を遮蔽し得る眼内レンズを得ることができたため、紫外線による眼球障害、背みが強まることによる異常視覚を抑制することができる。また本発明により得られた眼内レンズは、変性された表層が母材の非変性部と連続的に接続しているため剥離することがなく生体内で安全に使用することができる。

4. 図面の簡単な説明

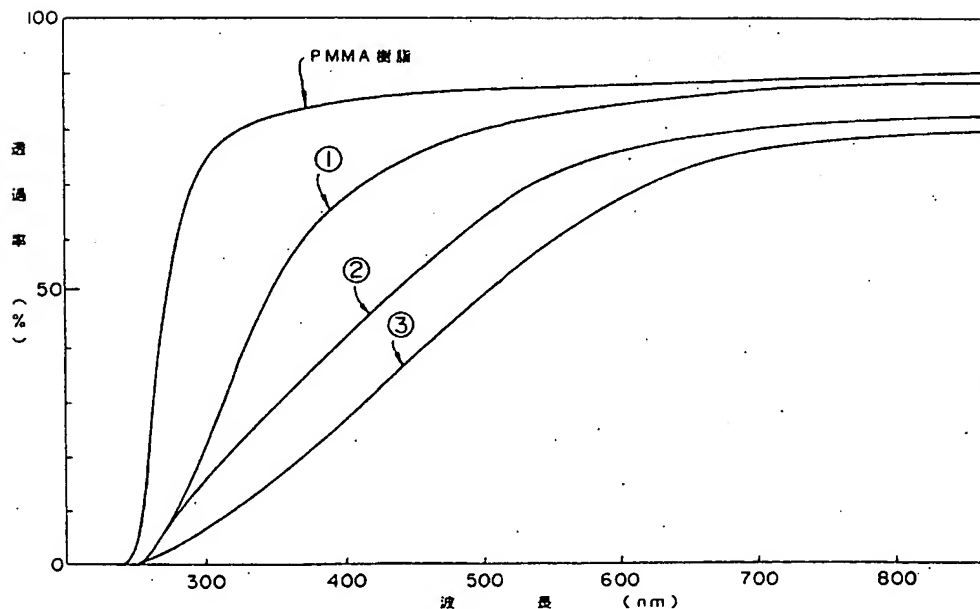
第1図は窒素イオンを注入して得られた眼内レンズの透過スペクトル図、第2図は酸素イオンを注入して得られた眼内レンズの透過スペクトル図、第3図は注入されたイオンが母材原子に与えるエネルギーの深さ方向分布をコンピューターシミュレーションによって求めた図である。

出願人 ホーヤ株式会社
代理人 弁理士 中村 静男

第3図



第1図



第 2 図

